

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

Al_2O_3 摻雜入 $(\text{R},\text{M})_2(\text{Zr},\text{Ti})_2\text{O}_{7-8}$ 作為 SOFC 電解質材料的研究開發

Research and development of SOFC electrolyte materials,
aluminium oxide doped $(\text{R},\text{M})_2(\text{Zr},\text{Ti})_2\text{O}_{7-8}$

計畫編號：1022001INER032

受委託機關(構)：淡江大學

計畫主持人：高惠春

聯絡電話：(02)26215656 轉 2547

E-mail address：kaohci@mail.tku.edu.tw

核研所聯絡人員：高維欣

報告日期：102 年 11 月 18 日

目 錄

目 錄	I
中文摘要	II
英文摘要	III
作者及所屬單位	IV
壹、計畫緣起與目的	1
貳、研究方法與過程	5
一、樣品的合成	6
二、碳酸鹽複合電解質材料透氣率測試	6
三、共壓法組裝直徑 1 CM 單電池	7
四、塗佈法組裝直徑 1 cm 單電池	10
五、塗佈法組裝 5 x 5 cm ² 的單電池	12
六、塗佈法組裝直徑 7 cm 的單電池	15
七、改善塗佈法組裝單電池的電極與電解質界面接合度	16
八、改變電極漿料配方提升電極與電解質界面接合度	18
九、SDC-C 單電池功率量測	21
參、主要發現與結論	22
肆、參考文獻	24
伍、文獻發表	25

中文摘要

本計畫主要的研究目標是將中溫 (400 – 700°C) 時具有高離子導電度的固態氧化物燃料電池電解質材料製備成單電池，以進行電池的功率量測。電解質材料為 LnDC (Ln = Sm、Gd) 與 LNCO (以莫耳比 1:1 混合 Li_2CO_3 與 Na_2CO_3) 混合而成的複合材料 (LnDC-C)。使用重量比 7 : 3 的 LSM ($(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{2.9}$) 和電解質作為陰極，以及重量比 7 : 3 的 NiO 和電解質作為陽極。製備單電池的方法有 2 種，一是使用共壓法將陰極、電解質和陽極一起加壓成單電池；另一種方式是將電解質製成複合材料後，再塗佈陰極與陽極的漿料製備成單電池。用 SEM 觀察陰極、電解質、陽極以及電極與電解質界面的微結構狀態；EDS 觀察電極與電解質界面的接合情形。以透氣率測量複合電解質材料的氣密程度，並與商業化電解質材料 YSZ 的結果作比較。取 (LSM + SDC-C) | SDC-C | (NiO + SDC-C) 單電池進行功率量測，在 490°C 下有 3.2 mW/cm^2 的功率密度。猜測是 SDC-C 的厚度約 2 mm 所致。若能有效降低電解質的厚度，才能讓電解質優越的導電度在單電池的功率密度上發揮效果。

關鍵字：中溫固態氧化物燃料電池、fluorite、pyrochlore、碳酸鹽複合材料

Abstract

In this project, development of high oxide ion conductors for the intermediate temperature (400 – 700°C) solid oxide fuel cell (IT-SOFC) application is the major goal. A single cell had been prepared for power measurement. The composite electrolyte was mixed by the LnDC (Ln = Sm or Gd) and the LNCO (mole ratio of the Li_2CO_3 and Na_2CO_3 was 1 : 1) carbonates. The cathode was prepared by using a 7 : 3 weight ratio of LSM and composite electrolyte and the anode was also prepared by a 7 : 3 weight ratio of NiO and composite electrolyte. Two methods were employed for preparing the single cell. One used a co-pressing method, in which cathode, electrolyte and anode layers were pressed at the same time. The second way was done by coating the cathode and anode slurry to both sides of the prepared composite electrolyte. SEM is employed for observing the microstructure of the cathode, electrolyte, anode and the interfaces between them. Distribution of each element was analyzed by EDS. The air tightness of the composite electrolyte was measured by a Capillary Flow Porometer CFP-1100A and it was compared with YSZ, a commercialized electrolyte. Power density of a single cell, (LSM + SDC-C) | SDC-C | (NiO + SDC-C), was 3.2 mW/cm^2 measured at 490°C due to the thickness of the electrolyte, which was about 2 mm. If the thickness of the electrolyte could be reduced significantly, power density of a single cell could probably enhanced greatly due to the excellent ionic conductivity of the electrolyte.

Keywords: IT-SOFC, fluorite, pyrochlore, carbonate composite

作者及所屬單位

姓 名	現 任 職 務
高惠春	淡江大學教授
溫良成	博士班研究生
張桓碩	碩士班研究生
張昱新	碩士班研究生
蔡昀易	專題研究生
張恆瑞	專題研究生
王淨賢	專題研究生
徐子桓	專題研究生
吳孟勳	專題研究生

壹、計畫緣起與目的

自從工業革命將生產力由機械取代人力，人類科技文明日新月異，但是卻忽視這些進步的科技發展，其實只是建立在掠奪地球有限的能源庫存而已。人類生活品質不斷提昇的同時，各種有限資源也急速的消耗。此外，使用期間排放的污染物，長期下來，終於反映在目前各種異常的氣候型態與生態變化上，例如，南、北極冰棚溶解、聖嬰現象、臭氧層破洞以及大量物種的滅絕與突變。地球的天然資源不斷減少，可是人類的需求仍然有增無減。縱使近年來頁岩油的開採技術有重大突破，化石燃料總有枯竭的一天 [1,2]。未來的全球經濟發展勢必還是會面臨到高油價的威脅。所以人們更應該記取教訓，開發乾淨能源，愛護地球環境。

有鑑於此，發展潔淨無污染的綠色能源科技包括：燃料電池、太陽能、生質能、風能、潮汐等發電技術，是世界各國現階段政策規劃的重點。我國政府也不落人後，將其列入重點發展領域。燃料電池是利用氫能或是現有的燃料直接將化學能轉換成電能，中間不經過加熱與機械運轉程序，所以是目前各種發電方式中效率最高的一種 [3]。燃料電池依其電解質的不同，分成 6 種，包含直子交換膜 (PEMFC)、直接甲醇(DMFC)、鹼性 (AFC)、磷酸 (PAFC)、熔融碳酸鹽 (MCFC) 和固態氧化物 (SOFC)。燃料電池的構造簡單，包括電解質、陽極、陰極和雙極板（導入氣體並用來連接 2 個單電池）。燃料電池依其使用的溫度可分為低溫、中溫與高溫 3 種。燃料電池的容量設備可大可小；大的可以做成大容量定置型供社區使用；小的可以做成攜帶型作行動電源。

圖 1 是 SOFC 的構造與電化學反應。電解質在中間，必須具有

高的氧離子導電性、緻密且無電子導電性。陰、陽極在兩側，必須有高的電子導電性，最好還有離子導電性與催化活性 [4-6]。

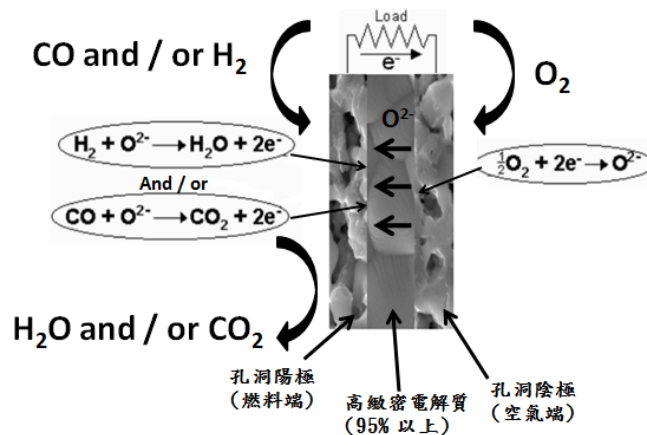


圖 1. SOFC 的構造與電化學反應。

SOFC 運轉溫度高 (650 - 1000°C)，電極催化反應速度快，不需使用貴金屬 (Pt) 作觸媒，而且可以使用含碳的燃料，使其燃料種類多元化。利用 SOFC 本身的高溫運作環境，進行燃料重組，加上其排出的高溫尾氣與渦輪機構建聯合發電系統，可將發電效率提升至 90% [7,8]，是所有燃料電池中效率最高的一種，使其在發展替代能源的領域中受到矚目。它可以用作大型的發電站、小型家庭或辦公大樓等熱電聯用裝置 (combined heat and power, CHP)，以及運輸工具中的輔助電源 (accessory power unit, APU) 系統 [7,8]，目前已應用在運輸、軍事以及發電系統上 [8]。

SOFC 具有許多發展成為潔淨替代能源的潛力，但是為了讓 SOFC 的使用率更加普及化，降低操作溫度，使其材料的選擇更多元化是一個急待努力的項目。目前商業化的電解質陶瓷材料，例如 (Y_{0.08}Zr_{0.92})O_{1.96} (8 mol% yttria-stabilized zirconia, 8YSZ) 操作溫度高達 1000°C [9-11]。高溫使用的缺點有 1. 組成介面容易發生反應；

2. 熱穩定性下降；3. 界面接合度受到膨脹係數的影響增加，因為熱應力引起電池龜裂；4. 材料選擇受到限制，直接影響到造價 [12-16]。

問題的根源基本上都是因為電解質部分必須在高溫下才能有足夠好的導電性 ($0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。第一代 SOFC 為電解質支撐型 (electrolyte support cell, ESC)，電解質的厚度約為 140 - 200 μm 。雖然機械強度佳，不過因為電解質較厚，氧離子需要移動的距離較長，所以阻抗很大 [17]。第二代 SOFC 改成陰極或陽極支撐型 (anode or cathode support cell, ASC or CSC)，降低電解質的厚度至約 3 - 10 μm ，以降低其阻抗。陽極或是陰極之一的厚度增加到 500 - 600 μm ，另一電極的厚度則在 30 - 60 μm 。但是陽、陰極都是多孔狀，機械穩定度不夠，電解質材料如果太薄，容易脆裂，造成電池堆組裝的困難度且抗震強度脆弱 [18]。因此，若能夠直接從電解質部分的導電度加以改善，使 SOFC 能夠在較低的溫度下運作，除了電解質層可以增厚以提高機械強度外，電極和雙極板部分的材料選擇性就更多元，連帶的製造成本也能夠下降 [13-15]。

近幾年出現許多研究將 MCFC 與 SOFC 電解質混合的碳酸鹽複合材料，製備方法多是將摻雜 CeO_2 的電解質氧化物材料與 MCFC 的電解質（碳酸鹽混合物）依適當比例混合後，打錠燒結而成 [19-22]。這類型複合材料在高於碳酸鹽熔點的 500°C 下測量導電度與 YSZ 在 1000°C 下相近，甚至有較高的導電度，達 $0.1 - 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [23-26]。摻雜 CeO_2 的電解質氧化物與碳酸鹽混合物製成的複合材料作為單電池的電解質，雖然是在較低的溫度 ($400 - 600^\circ\text{C}$) 使用，但是其功率比使用純氧化物作為電解質的 SOFC 單電池高出許

多。以碳酸鹽複合材料作為電解質材料的 SOFC 單電池在 400 - 600°C 下做極化曲線 (I-P、I-V curve) 測量，有 0.30 - 0.90 W/cm² 的功率，且開路電壓為 1.02 - 1.12 V [21-25]。如果使用純氧化物作為電解質材料的單電池，在 400 - 600°C 下做測量，約 0.080 - 0.40 W/cm² 的功率，且開路電壓降為 0.88 - 0.95 V [27]。以摻雜 CeO₂ 的電解質氧化物與碳酸鹽混合物製成的複合材料作為單電池的電解質，除了電池功率較高外，開路電壓也較高可以說明，Ce⁴⁺ 被還原成 Ce³⁺ 造成的混價狀態而產生的電子導電性同時被成功抑制住了 [24-26]。

碳酸鹽複合材料樣品卓越的導電度，不但有機會將 SOFC 的運作溫度下降至 500°C 以下，同時也能夠有效抑制在製備過程中 Ce⁴⁺ 被還原成 Ce³⁺ 所造成的混價狀態，而產生的電子導電性。除此之外，操作溫度降低還可以讓電極與雙極板等材料的選擇性更多元化，甚至有機會使用較便宜的不鏽鋼取代貴金屬合金或是陶瓷材料 [21-23]。文獻中複合材料電解質的作法是將純氧化物與碳酸鹽混合物粉末混合均勻後一起加壓打錠，再以 600 - 750°C 燒結 0.5 - 1 h [20-23]。此作法是利用高於碳酸鹽熔點的溫度燒結，過程中熔融碳酸鹽會將孔洞填滿而達到緻密的效果，但是從 SEM 圖仍可以觀察到很多的孔洞分佈在複合材料電解質中，如圖 2 所示。所以此種製備方法較難掌握電解質的緻密度 [23-26]。因此本案針對碳酸鹽混合物複合材料電解質的製程加以改良，希望能夠改善這類型電解質材料的緻密性。並在電解質兩側塗上陰、陽極，組裝成單電池進行功率的量測。

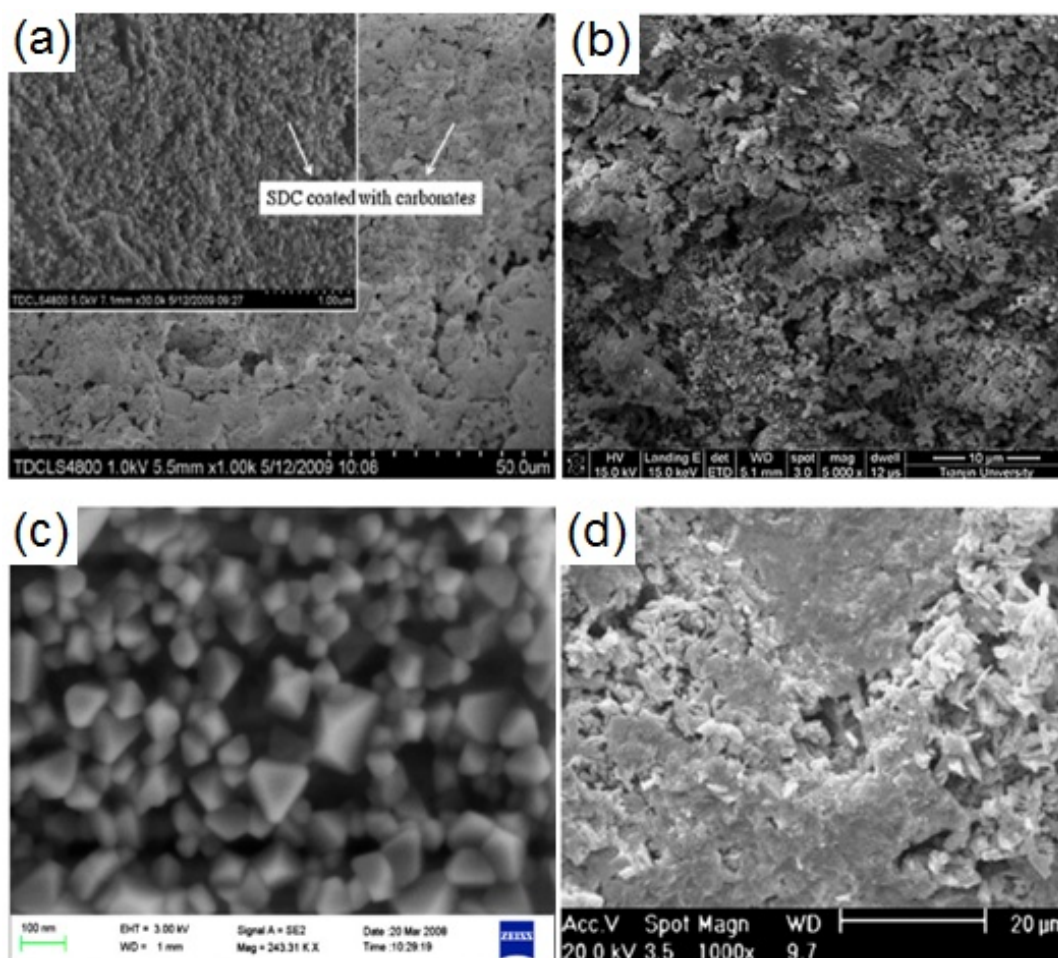


圖 2. 文獻中複合材料電解質的 SEM 圖 [23-26]。

貳、研究方法與過程

本計畫主要的研究目標是將中溫 (400 - 700°C) 時具有高離子導電度的固態氧化物燃料電池電解質材料製備成單電池，以進行電池的功率量測。電解質材料為 LnDC (Ln = Sm、Gd) 與 LNCO (Li₂CO₃ 與 Na₂CO₃ 以莫耳比 1:1 混合而成) 混合而成的複合材料 (LnDC-C)。使用重量比 7:3 的 LSM ((La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{2.9}) 和電解質作為陰極，以及重量比 7:3 的 NiO 和電解質作為陽極。以 SEM 觀察陰極、電解質、陽極以及電極與電解質介面的微結構；EDS 觀察電極與電解質介面的接合情形。以 Microflow device installation

complete 測量透氣率，檢驗複合電解質材料的氣密程度，並以荷蘭公司 Innovative Dutch Electro Ceramics 出產的商業化電解質材料 YSZ 的量測結果做為參考比較的依據。取 (LSM + SDC-C) | SDC-C | (NiO + SDC-C) 單電池進行功率量測。

一、樣品的合成

本案使用 La_2O_3 、 SrCO_3 和 MnO_2 以丙酮作媒介，使用固態濕球磨法和成 LSM($(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{2.9}$) 初始粉末；使用 Gd_2O_3 和 CeO_2 以相同方法合成 GDC ($(\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{1.9}$) 初始粉末。烘乾丙酮溶劑後的乾燥粉末，以 1200°C 煅燒 5 h，得到具有 perovskite 相 LSM [28] 和具有 fluorite 相的 GDC 氧化物粉末。另外，預備製成陽極的 NiO 粉末，以 1200°C 5 h 做熱處理，除去樣品中的雜質。將 GDC-C 分別與 LSM 或 NiO 混合，用重量比 3 : 7，以固態濕球磨法混合，移除丙酮，即完成陰極或陽極的粉末。此目的在於 1. 縮小電極與電解質之間熱膨脹係數的差異，2. 增加電極、電解質與氣體的接觸點 (三相點，triple phase points, TPPs)，提高催化反應性 [29]。但是電解質的含量不可以太高，否則會降低電極整體的導電度，影響催化活性 [30]。

二、碳酸鹽複合電解質材料透氣率測試

電解質的氣密性會直接影響電池的運轉功率及使用壽命，因此本案選用 SDC-C (SDC + LNCO) 以 Microflow device installation complete 測量透氣率，並選用荷蘭公司 Innovative Dutch Electro Ceramics 出產的商業化 YSZ 電解質材料作為標準，如表 1 所示。SDC-C 使用和 YSZ 相同的 3 psi 測試壓力，觀察到 SDC-C 的透氣率小於 YSZ 約 1 個數量級。由於 SDC-C 樣品的厚度約 2 mm，較 YSZ

厚許多。因此，本案將測試 SDC-C 的氣壓提高至 10 或是 20 psi，都可以觀察到 SDC-C 的透氣率表現優於商業化電解質材料 YSZ。這表示新的碳酸鹽複合材料製程，確實可以達到高度的氣密性。

表 1. SDC-C 與 YSZ 的透氣率測試

Sample	Pressure	Darcy
SDC-C	20 psi	3.41×10^{-7}
	10 psi	1.40×10^{-6}
	3 psi	2.60×10^{-6}
YSZ	3 psi	5×10^{-5}

三、共壓法組裝直徑 1 cm 單電池

文獻上常見的電池組裝方式有共壓法和塗佈法兩種。共壓法是簡單地將陰極|電解質|陽極粉末一起加壓、燒結而成。塗佈法則是先做出陽極或電解質作為基板，再將其他部分以漿料的型式塗佈上去，燒結而成。本案取 GDC 氧化物 1.0 g、陰極和陽極各 0.50 g，使用直徑 1.00 cm 的碳化鎢模具，如表 2 所示。以共壓法將陰極、電解質和陽極一起加壓 840 MPa，再以 100°C / h 升溫至 1000°C，停 10 h 燒結單電池，使陰、陽極與電解質接合。單電池燒結後，GDC 電解質層為孔洞狀，再將單電池以 500°C / 12 h 浸泡熔融碳酸鹽溶液 (LNCO, Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 以莫耳比 1:1 混合)，使單電池的孔洞皆被 LNCO 填滿。接著再配製 8 M 稀硝酸，沾濕不織布，分別將陰、陽極兩面接觸不織布 1 分鐘，溶去陰、陽極部份的 LNCO，即完成單電池製作。

表 2. 陰、陽極和電解質以共壓法製備所需的重量，以及厚度

Functional layer	Weight (g)	Thickness (μm)
Cathode	0.50	200
Electrolyte	1.00	400
Anode	0.50	250

圖 3 為共壓法製作出單電池的 SEM 圖。從圖 3(a)可以觀察到電極與電解質界面接合的緊密程度佳，而接合程度會影響電池運作的功率 [31,32]。圖 3(b)–(d)可以觀察到，複合材料單電池陰、陽極經過稀硝酸洗去多餘的碳酸鹽混合物後，複合材料電解質層保持高度緻密性，而原本被碳酸鹽填滿孔洞的陰、陽極層則呈現孔洞狀。圖 4 為共壓法製作單電池的 EDS 圖。圖 4(a) 為 Ce 元素的分佈情形，整個單電池中均有電解質 GDC 的存在。Ce 元素分佈較密集處 (圖中間) 為電解質層，電解質僅占陰、陽兩極重量的 30%，所以左右兩邊的分佈較為稀疏。本案以 La 元素觀察陰極 $((\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{2.9} + \text{GDC}-\text{C})$ 的分佈，如圖 4(b) 所示；以 Ni 元素觀察陽極 $(\text{NiO} + \text{GDC}-\text{C})$ 的分佈，如圖 4(c) 所示，從圖中可以觀察到 La 與 Ni 皆沒有擴散至電解質層。

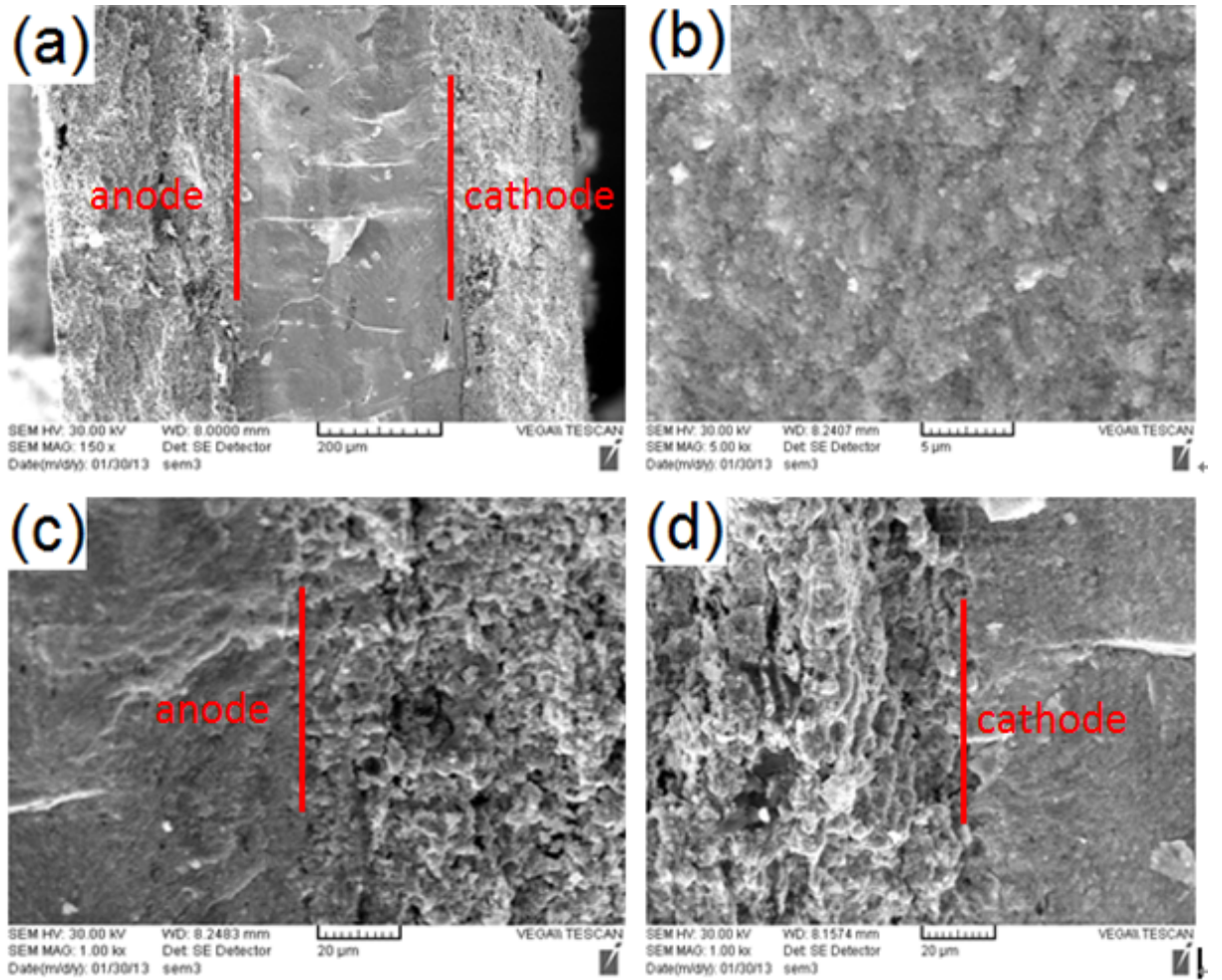


圖 3. 以共壓法製備直徑 1 cm 單電池的 SEM 圖。(a) 為單電池全景、(b) 為電解質層、(c) 為陽極層以及(d)為陰極層。

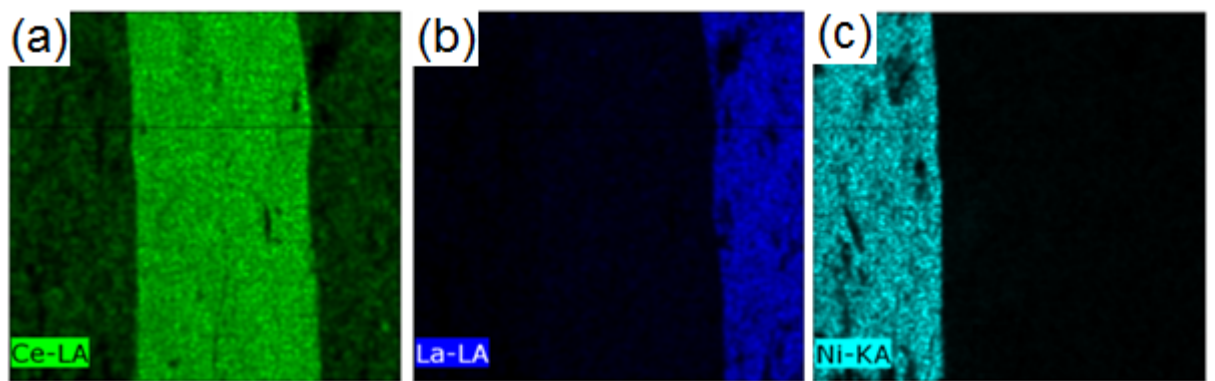


圖 4. 以 EDS 分析共壓法製備的直徑 1 cm 單電池中，(a) Ce、(b) La 以及(c) Ni 元素的分布情形。

四、塗佈法組裝直徑 1 cm 單電池

塗佈法製作單電池是先將陰、陽極粉末、PVA (黏著劑)、玉米油 (分散劑) 和甘油 (可塑劑) 以重量比 5 : 3 : 1 : 1 混合, 加水至 100 mL 並加熱, 如表 3 所示。待水量降至 30 mL 後, 溶液呈現濃稠狀, 即完成陰、陽極漿料。將 GDC 製成高緻密碳酸鹽複合材料, 再分別把陰、陽極漿料均勻塗佈在電解質兩面, 並且進入烘箱以 100°C 烘乾。以 5 h 升溫至 500°C 停 20 分鐘後爐冷, 使電極緊密附著於電解質兩面, 即完成單電池製作。

表 3. 塗佈法製做單電池的粉體與添加物配方

Functional layer	Weight (g)	PVA (g)	Corn oil (μL)	Glycerine (μL)	Thickness (μm)
Cathode	1.00	0.60	218	159	50-60
Electrolyte	1.20				500
Anode	1.00	0.60	218	159	50-60

如圖 5 所示, 為塗佈方式製作單電池的 SEM 圖。如圖 5(a)所示, 可以估計電極層的厚度約為 50 - 60 μm , 而電解質層約 500 μm 。從圖 5(b) - (d) 可以觀察到單電池具有高緻密性的 GDC-C 電解質層, 而且界面接合的緊密程度也很好。圖 6 為塗佈方式製作單電池的 EDS 圖。同樣是分別以 Ce、La 和 Ni 元素代表電解質、陰極和陽極的分佈。由此可以觀察到, 以塗佈的方式可以得到相當薄 (50-60 μm) 的電極層。

不論是使用共壓法或是塗佈的方式製作直徑 1 cm 的單電池, 電極與電解質界面都能達到高的緊密程度, 且電解質層皆能維持高度

的緻密性。塗佈的方式製作單電池，不需使用稀硝酸洗掉電極部分的碳酸鹽混合物，製程比共壓法簡易。

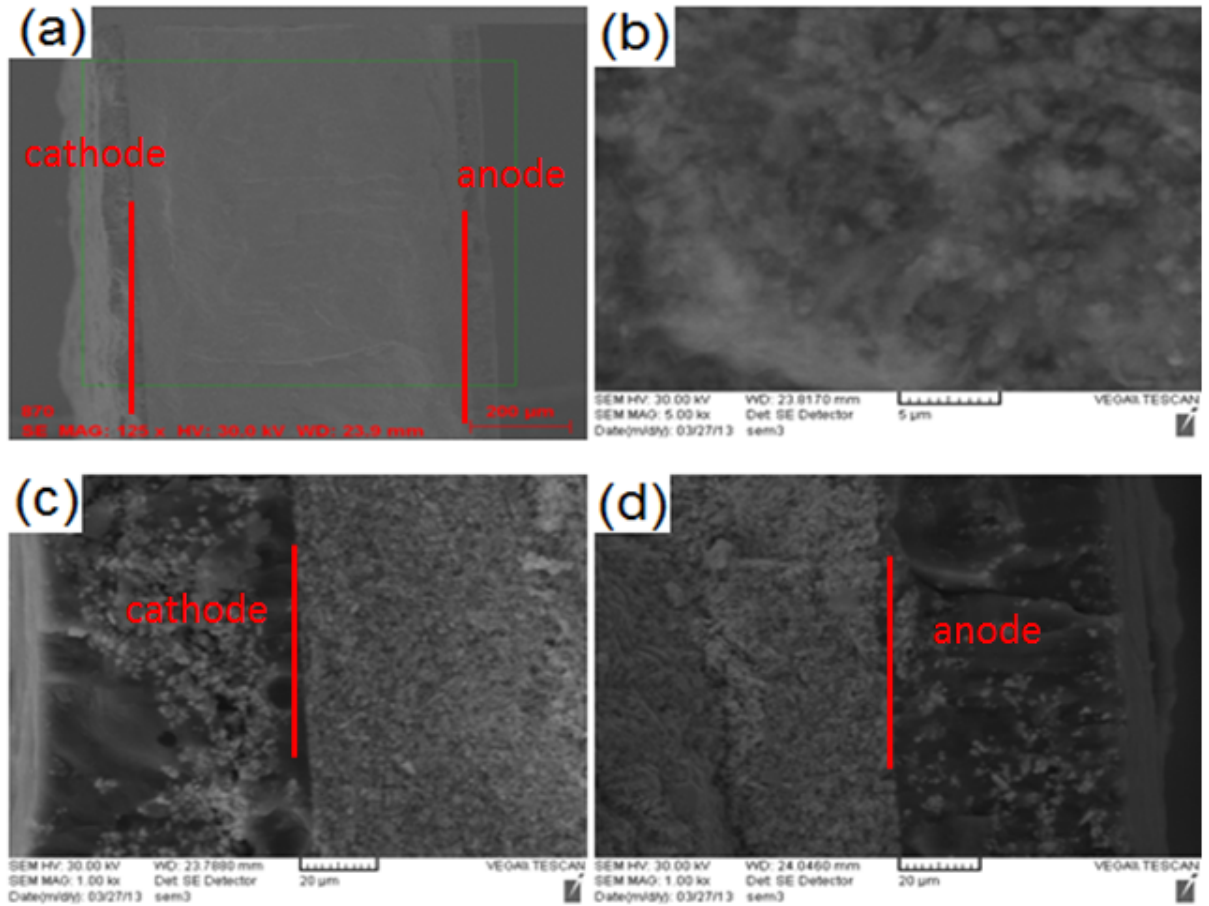


圖 5. 以塗佈法製備直徑 1 cm 單電池的 SEM 圖。(a) 為單電池全景、(b) 為電解質層、(c) 為陰極與電解質界面，(d) 為陽極與電解質界面。

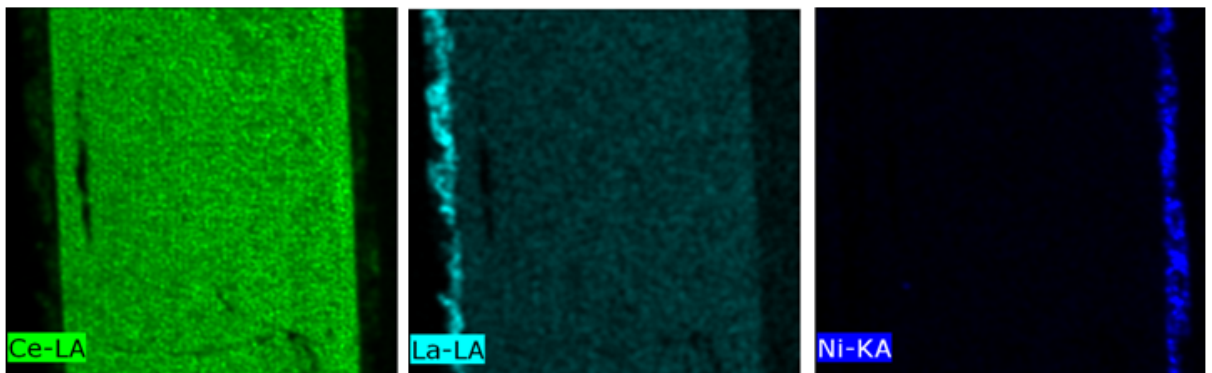


圖 6. 以 EDS 分析塗佈法製備的直徑 1 cm 單電池中，Ce (電解質)、La (陰極) 以及 Ni (陽極) 元素的分布情形。

五、塗佈法組裝 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 的單電池

由於塗佈法製作單電池的過程較為簡易，所以本案選用塗佈法組裝面積為 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 的單電池。承核研所設備支援，本案先於貴所將 GDC 氧化物粉體，以 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 的碳化鎢模具加壓 80 MPa 獲得厚度約 700 - 800 μm 的 GDC 氧化物生胚。在空氣下，以 1200 - 1400°C 燒結 10 h，得到孔洞性的 GDC 氧化物平板。以 1200°C 燒結的樣品，幾何法測量相對緻密度僅約 50 - 52%，結構太脆弱，不易進行浸泡 LNCO 的步驟。這是因為生胚面積變大，打碇的壓力變小，所以生胚不夠緊實，導致燒結溫度需要向上調整。因此本案將燒結溫度提升至 1400°C 燒結的樣品，幾何法測量相對緻密度約 61 - 63%，結構強度足夠進行浸泡熔融 LNCO 溶液的步驟，製成 GDC-C。

將陰、陽極粉末、PVA (黏著劑)、玉米油 (分散劑) 和甘油 (可塑劑) 以重量比 5 : 3 : 1 : 1 混合，加水至 100 mL 並加熱。待水量降至 30 mL 後，液體呈現濃稠狀，製作成陰、陽極的漿料。以下是將陰、陽極接合在電解質上的 4 種方法：

方法 1，取陰極漿料在電解質其中一面塗滿 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 的面積，進烘箱以 100°C 乾燥 5 h，待水份蒸乾後，以 1°C/min. 升溫至 500°C，持溫 30 min.，關閉電源並爐冷至室溫。結果如圖 7 所示。雖然陰極與電解質的接著效果佳，但可以觀察到 LNCO 從電解質中溶出，形成白色顆粒附著在陰極表面，猜測是熱處理溫度超過 LNCO 熔點 (495°C)，碳酸鹽融化再析出所致。圖中也可以清楚看到裂痕 (紅圈處)，可能需要降低熱處理溫度。

方法 2，取陰極漿料在電解質其中一面塗滿 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 的面積，

進烘箱以 100°C 乾燥 5 h，待水份蒸乾後，以 1°C/min. 升溫至 495°C，持溫 30 min.，關閉電源並爐冷至室溫。如圖 8(a) 所示為塗佈電極面，圖中觀察到 LNCO 溶出的現象降低，且電極與電解質的接合緊密程度也很好，從此面沒有發現破裂面。但是由圖 9(b) 就可以觀察到許多小裂痕，可以預期在製做陽極時，破裂程度還會再擴大，因此需要再降低熱處理的溫度。

方法 3，同方法 1、2 先塗佈陰極漿料，以 1°C/min. 升溫至 480°C，持溫 30 min.，關閉電源並爐冷至室溫。如圖 9(a) 所示為塗佈陰極面，圖中觀察到 LNCO 溶出的現象已被克服，但是電極與電解質的接合緊密程度不如方法 1、2 佳，不過尚可用於電池功率量測。從圖中仍可觀察到裂痕，但是已經較方法 1、2 改善許多，因此本案將陽極漿料以相同製程，塗佈在另一面，如圖 9(b) 所示。圖中除了可以觀察到接合狀況與圖 9(a) 相同外，依然有發現新的裂痕產生。

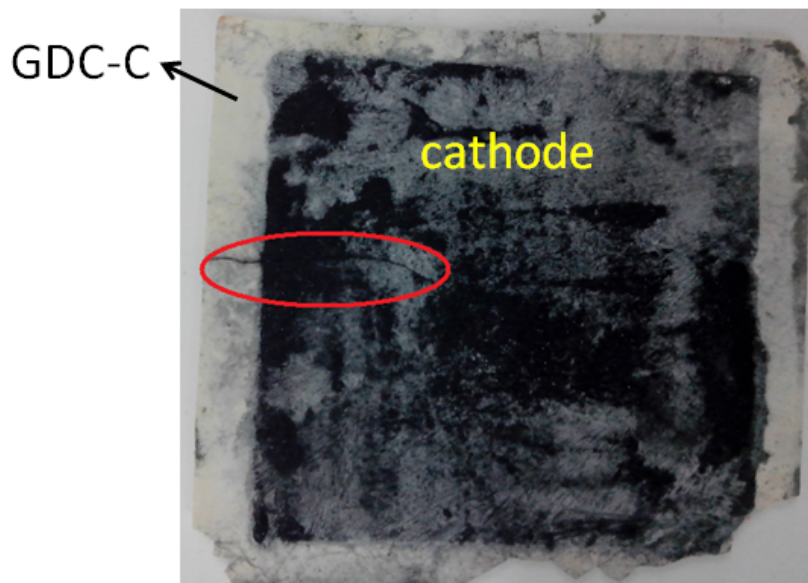


圖 7. 塗佈於碳酸鹽複合電解質材料上的陰極漿料以 500°C 熱處理，紅圈處為裂痕。

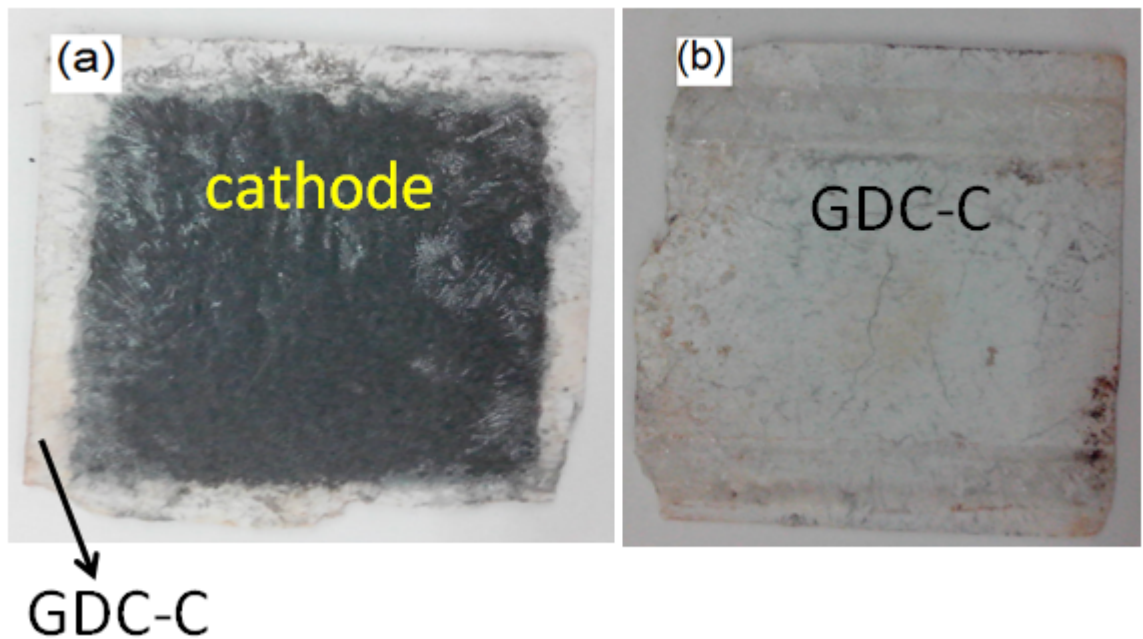


圖 8. 塗佈於碳酸鹽複合電解質材料上的陰極漿料以 495°C 熱處理，(a) 為塗佈面，(b) 為電解質另一面觀察到小裂痕。

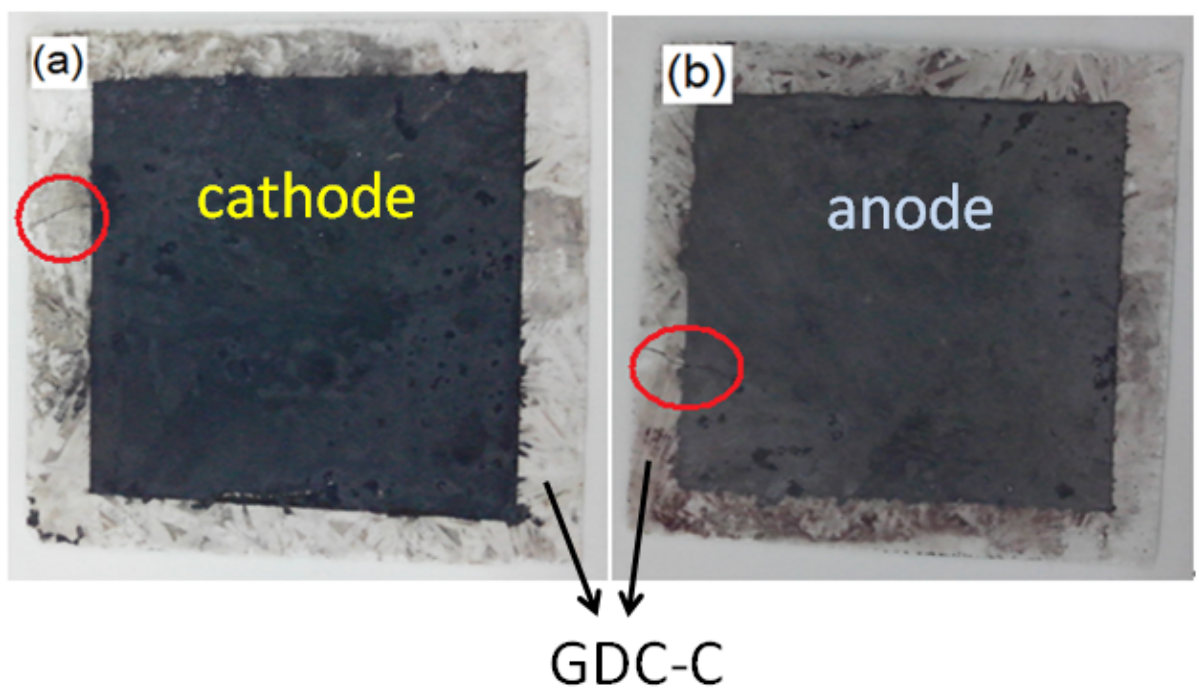


圖 9. 塗佈於碳酸鹽複合電解質材料上的陰、陽極漿料以 480°C 熱處理，沒有觀察到碳酸鹽溶出的現象，但是依然可以觀察到小裂痕。

六、塗佈法組裝直徑 7 cm 的單電池

單電池組裝部分，以塗佈法中方法 3 的熱處理溫度應該是可以接受的，單電池的裂痕可能是在製做 GDC-C 時就已經產生，只是不明顯而未被發現。因為電解質的面積擴大，相對的 700 - 800 μm 的厚度是非常薄的，導致 GDC 氧化物的機械強度低。所以在浸泡完熔融 LNCO 的冷卻過程中，GDC 氧化物的機械強度無法承受 LNCO 凝固時所造成的應力，容易產生裂痕。因此本案嘗試增加電解質厚度，以提高其機械強度。承核研所設備支援，於貴所將 GDC 氧化物粉體，以直徑 7 cm 的碳化鎢模具加壓 52 MPa 獲得厚度約 1.5 - 2 mm 的 GDC 氧化物生胚。在空氣下，以 1500°C 燒結 5 h，得到孔洞性的 GDC 氧化物平板。

將陰、陽極粉末、PVA (黏著劑)、玉米油 (分散劑) 和甘油 (可塑劑) 以重量比 5 : 3 : 1 : 1 混合，加水至 100 mL 並加熱。待水量降至 30 mL 後，溶液呈現濃稠狀，製作成陰、陽極的漿料。取陰極漿料塗滿電解質其中一面，置入烘箱，以 100°C 乾燥 5 h，待水分蒸乾後，再取陽極漿料塗滿電解質另一面，以相同方法烘乾，放入箱爐以 1°C/min. 升溫至 490°C 持溫 30 min.，關閉電源並爐冷至室溫，即完成單電池製作，如圖 10 所示。單電池的結構完整沒有觀察到裂痕。電極與電解質的接合情形尚需加強，因為熱處理溫度僅 490°C 持溫 30 min.，所以電極層容易剝落。

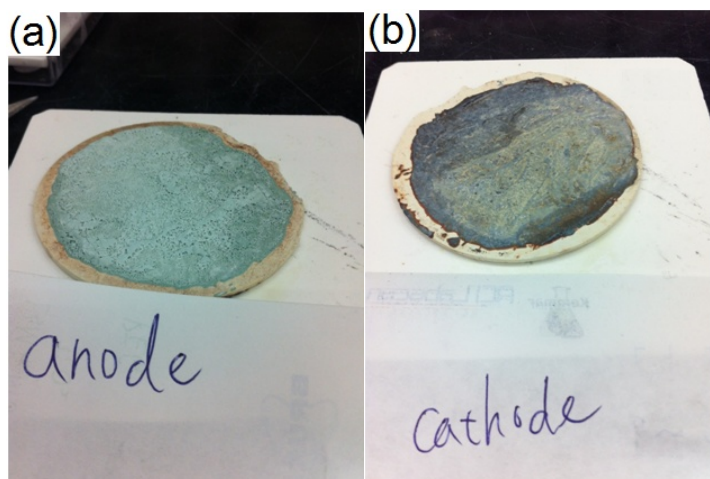


圖 10. 以直徑 7 cm 的 GDC 碳酸鹽複合材料作為電解質的單電池，
(a) 為陽極面，(b) 為陰極面。

七、改善塗佈法組裝單電池的電極與電解質界面接合度

浸泡過 LNCO 的 GDC-C 表面會附著一層 LNCO，進行研磨的過程中，刻意保留約 0.100 mm 的 LNCO 層作為電極與電解質的接著劑。單電池的製備過程是先將電極漿料（陰、陽極粉末、PVA（黏著劑）、玉米油（分散劑）和甘油（可塑劑）以重量比 5 : 3 : 1 : 1 混合）分別均勻塗佈在電解質兩面，並於烘箱中以 120°C 乾燥。單電池生胚的熱處理步驟為，每分鐘 1°C 從室溫升高至 450°C，停 1 h 使有機物分解完全，再以每分鐘 2.5°C 升溫至 500°C 後，直接關掉電源在爐子內緩慢冷卻。

熱處理後觀察到陰極層稍微剝離電解質層，陽極層卻是緊密貼合。推測此結果和刻意留下的 LNCO 層有關。圖 11 所示為 GDC-C 電解質、陽極和電解質|陽極界面的 SEM 圖，單純電解質或是電極部分，以放大 5000 倍觀察微結構；界面部份為了觀察大範圍的接著情形，因此用 2000 倍觀察。圖 11(a)中觀察到，以快速升溫至 500°C

再直接爐冷的熱處理方式，電解質層仍維持高的緻密度，LNCO 不會有熔融流失的問題。圖 11(b) 觀察到，以 LNCO 作為接著劑並不會將電極的孔洞填滿，所以 NiO 陽極層仍維持多孔狀。以 LNCO 作為接著劑的接著方式確實可以改善電極與電解質的接合度，如圖 11(c)所示。但是有可能電解質和電極中間夾了一層 LNCO，因此以 EDS 進一步觀察電解質|陽極界面，如圖 12 所示，可以觀察到陽極與電解質層緊密貼合，沒有形成 LNCO 層隔開電解質與陽極的情形。

利用厚度約 0.100 mm 的 LNCO 層作為電極與電解質層的接著劑，確實可以在相對低溫度的 500°C 熱處理溫度下，將電極與電解質成功接合。然而陰極層剝離的現象說明了此方法無法確保電極與電解質完整接合的再現性。

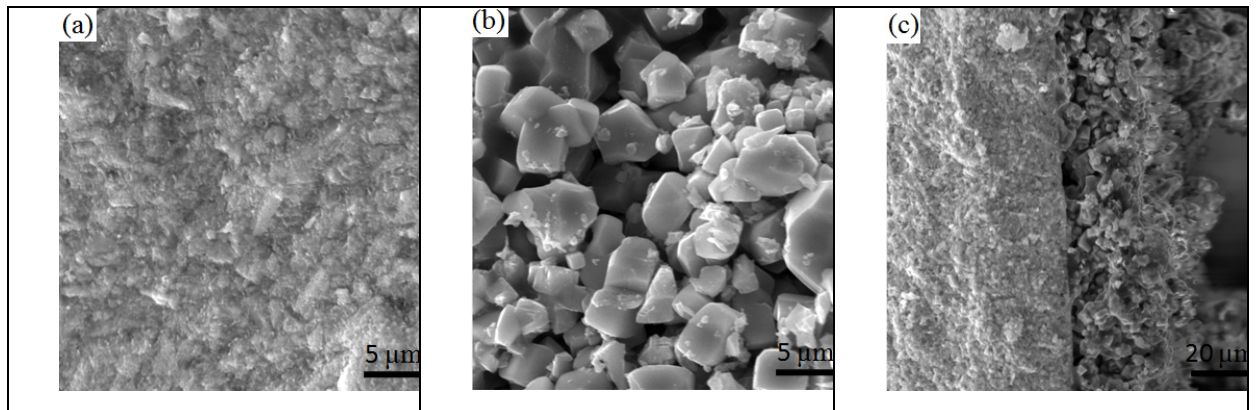


圖 11. 以直徑 7 cm 的 GDC-C 作為電解質的半電池，(a) 為 GDC-C (放大 5000 倍)，(b) 為陽極面 (放大 5000 倍) 以及 (c) 為 GDC-C/陽極界面 ((放大 2000 倍))。

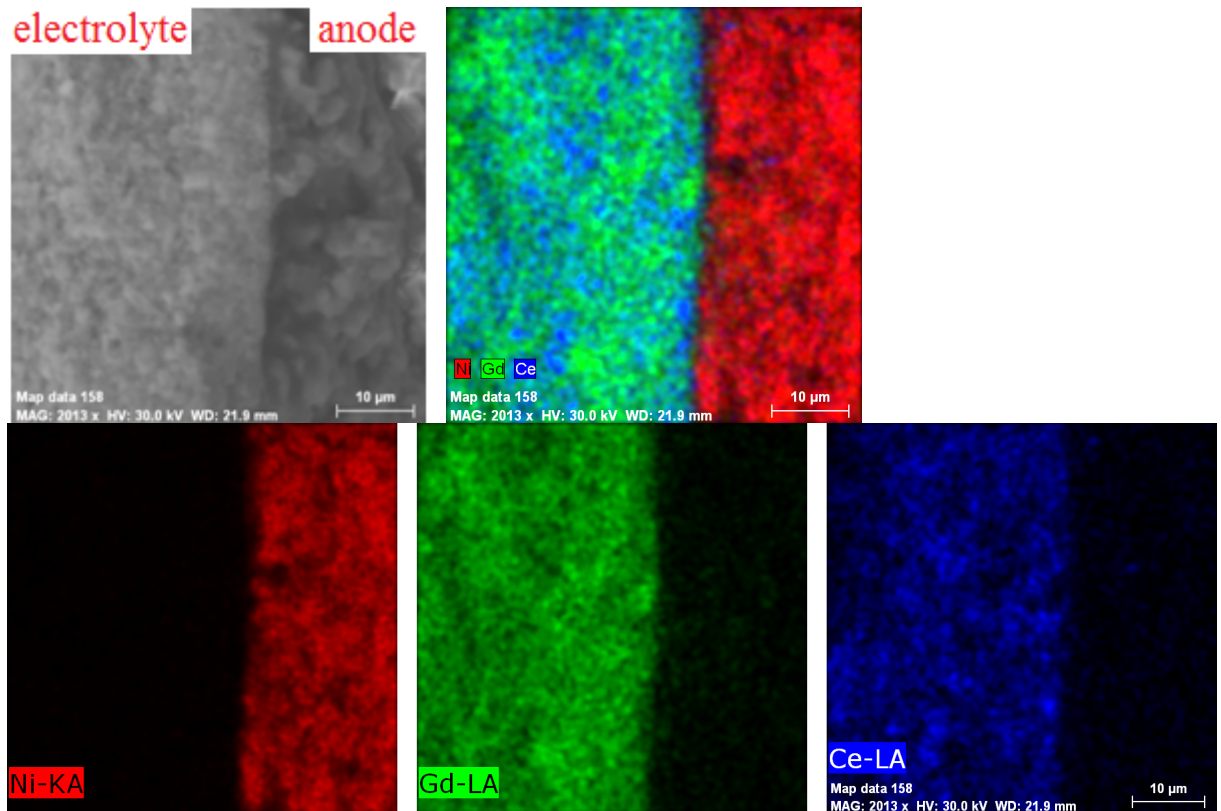


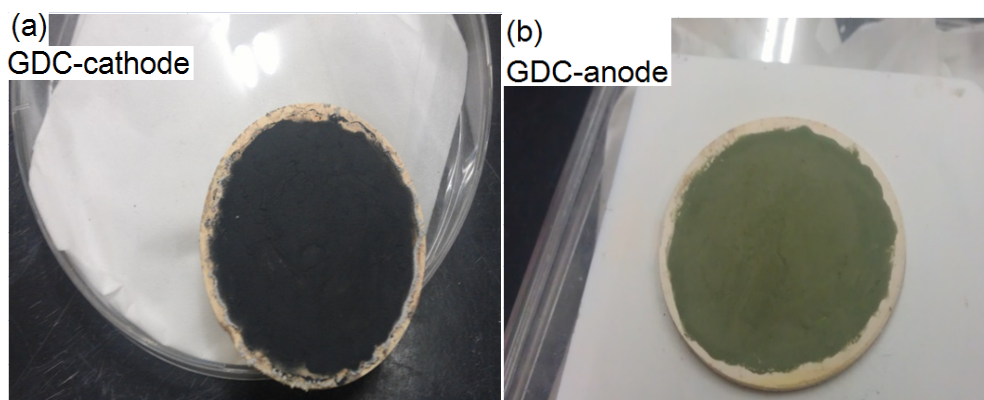
圖 12. 直徑 7 cm 的 GDC-C 作為電解質的半電池，以 EDS 觀察 GDC-C/陽極界面。

八、改變電極漿料配方提升電極與電解質界面接合度

添加少量 LNCO 至電極漿料中，因此陰陽極為 NiO、LSM ((La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{2.9}) 分別與 PVA、PEG 和 LNCO 以重量比 7 : 2 : 0.5 : 0.5 (電極 7 g, PVA 2 g, PEG 0.5 g, LNCO 0.5 g)，並以 100 mL 的水作為媒介混合成均勻，再以 120°C 加熱並攪拌至 15 - 20 mL，呈濃稠狀，即完成電極漿料。浸泡過 LNCO 的碳酸鹽複合材料會附著一層 LNCO，進行研磨的過程中，刻意保留部分的 LNCO 層作為電極與電解質的接著劑。單電池的製備過程是先將電極漿料分別均勻塗佈在電解質兩面，並於烘箱中以 120°C 乾燥。單電池生胚的熱處理步驟為每分鐘 1°C 從室溫升高至 450°C，停 1 h 使有機物分解完全，再

以每分鐘 2.5°C 升溫至 500°C 後，直接關掉電源在爐子內緩慢冷卻。

熱處理後觀察到陰、陽極層與電解質緊密貼合，推測此結果與電解質研磨時刻意留下的 LNCO 層，以及電極漿料中加入了少量的 LNCO 作為接著劑有關。如圖 13 所示，為 GDC、SDC 和 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 碳酸鹽複合材料作為電解質層的單電池照片。圖中可以看出陰、陽極與電解質沒有發生剝離的現象，也沒有觀察到裂縫的產生。圖 13(c) 和 (d) 中，SDC-C 作為電解質的單電池出現斷裂的現象，推測應與人為操作有關。熱處理後的單電池觀察到陰極層與 SDC 電解質緊密貼合，推測與電解質研磨時刻意留下的 LNCO 層，以及電極粉體中加入少量 LNCO 作為接著劑有關。本案取破裂的 SDC-C 單電池以 SEM 觀察各工作層以及界面的接合情形，如圖 14 所示。圖 14-(a) 觀察到製成半電池後的電解質仍舊緻密，碳酸鹽不會流失。圖 14(b) 中可以看出 LSM 是孔洞性的結構，並不會因為漿料中加入了 LNCO 而導致孔洞被填滿的結果。圖 14-(c) 觀察到陰極與電解質沒有發生剝離的現象。此電極漿料的製備方式應能適用於不同的碳酸鹽複合電解質材料。



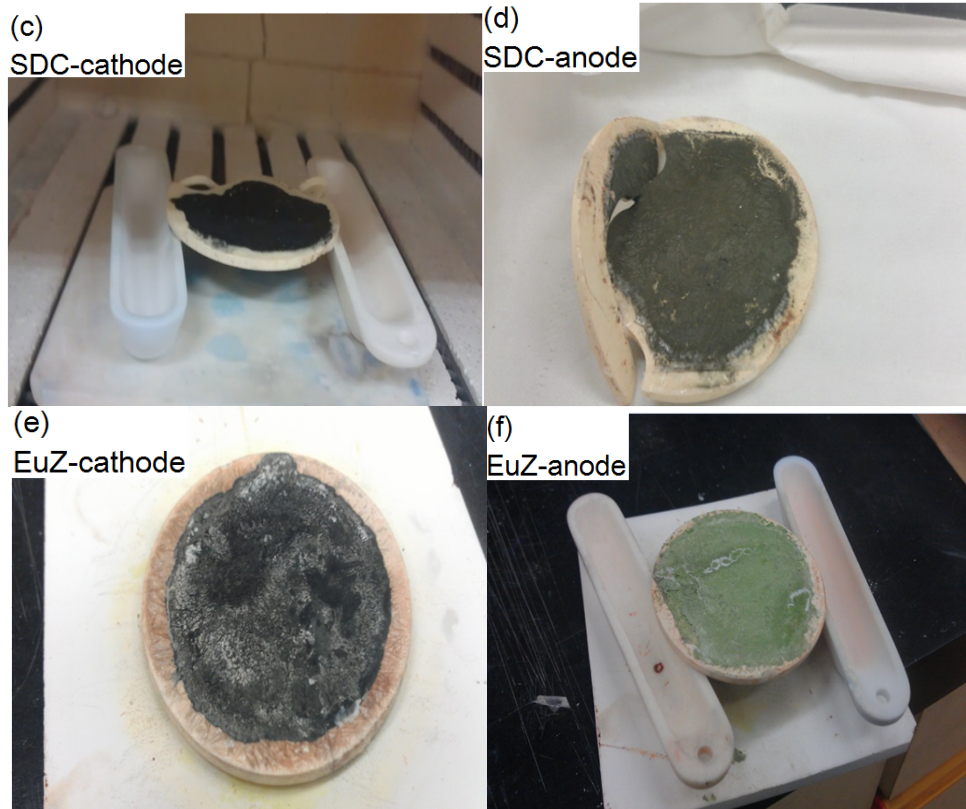


圖 13. 以直徑 7 cm 的 GDC-C、SDC-C 和 EuZ-C 作為電解質的單電池。

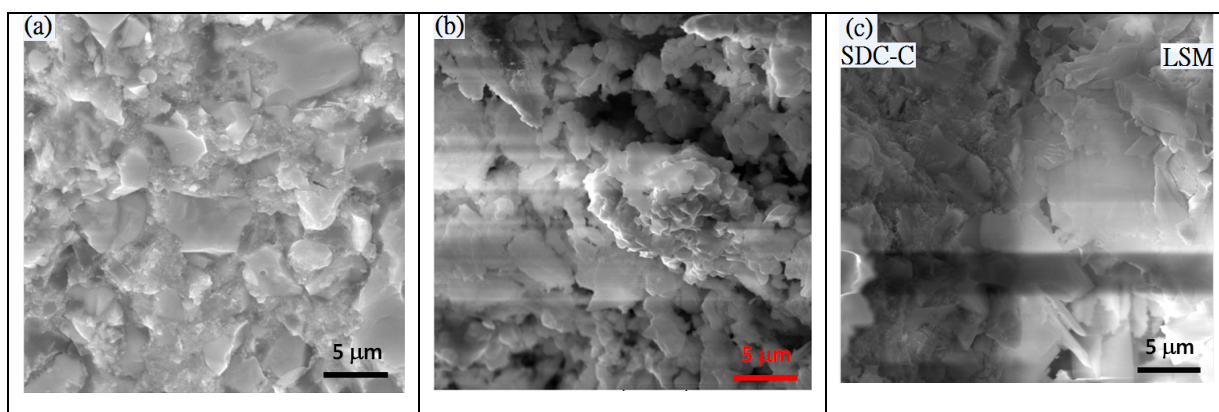


圖 14. 以 SEM 觀察直徑 7 cm SDC-C 作為電解質的單電池微結構。

九、SDC-C 單電池功率量測

本案提高電解質厚度至約 2 mm 成功以塗佈法將直徑 7 cm 的 SDC-C 單電池製備出來，並送至貴所進行功率密度的量測，所得結果如圖 15 所示。在複合材料可承受之最高溫度 490°C 下，得到最高 3.2 mW/cm² 的功率密度。

在相同的測量溫度下，本案以複合材料作為電解質的單電池功率遠不及文獻上以 YSZ、GDC 或 SDC 作為電解質的結果。主要的原因推測是製程上還無法成功降低電解質的厚度所致。本案的電解質厚度大約為一般單電池中電解質厚度的 100 倍。若能成功降低複合電解質材料的厚度，才有機會將碳酸鹽複合材料電解質優越的導電度反應在單電池的功率密度上。

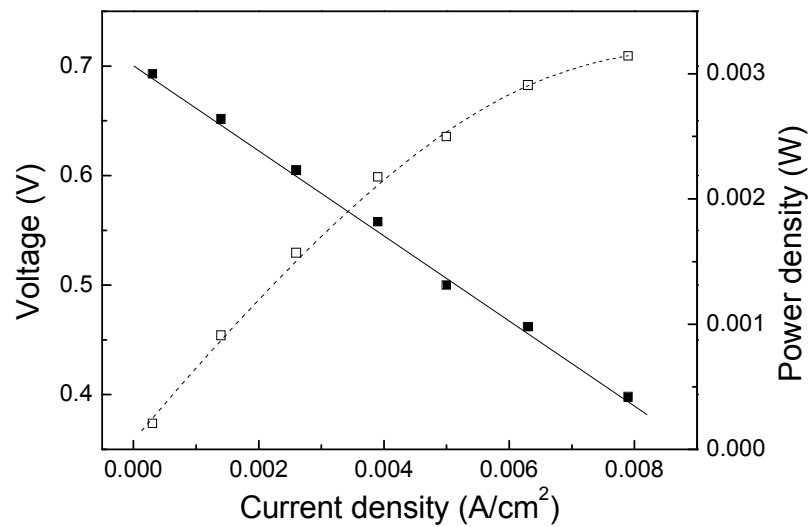


圖 15. 在 490°C 量測(LSM + SDC-C) | SDC-C | (NiO + SDC-C)單電池的 I-P-V 圖。

參、主要發現與結論

為了降低 SOFC 的使用溫度至 500°C 以下，本案選用碳酸鹽複合電解質材料組裝單電池。由於文獻上的製程無法控制碳酸鹽複合材料的緻密度，因此本案先研究製程，以浸泡的方式將碳酸鹽混合物 LNCO 填入孔洞性氧化物電解質中，完成高緻密性複合電解質材料的製備。以 Microflow device installation complete 測量 SDC-C 透氣率，並與荷蘭公司 Innovative Dutch Electro Ceramics 出產的商業化 YSZ 電解質材料作比較。以相同的 3 psi 測試壓力，觀察到 SDC-C 的透氣率為 2.60×10^{-6} darcy 小於 YSZ (5×10^{-5} darcy) 約 1 個數量級。表示本案的碳酸鹽複合材料製程確實能夠達到高的氣密性，作為商業化電解質材料使用。

組裝小面積直徑 1 cm 的單電池，不論使用共壓法或是塗佈法都可以成功。但若將電池的面積提高至 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 或是直徑 7 cm，材料對應力的敏感度大幅提高而容易破裂。共壓法需要用稀硝酸洗掉電極部分的碳酸鹽混合物，製程較為繁複，因此選用塗佈法組裝大面積的單電池。另外，因為生胚面積變大，打碇的壓力變小，使得生胚不夠緊實，導致燒結溫度需要向上調整。因此大面積的單電池燒結溫度必須提升至 1400°C，相對緻密度才能達到約 60 - 70%，結構強度才足以進行熔融 LNCO 的滲透。 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 或是直徑 7 cm 面積的單電池組裝過程中，電解質厚度無法太薄，否則容易在滲透完熔融 LNCO 後產生破裂。本案為了先做出能夠量測功率的單電池，所以將電解質厚度提高至 1.5 - 2 mm，使其機械強度足以對抗製作過程中產生的應力。

在組裝電極的部分，因為 LNCO 的熔點只有 495°C，為了不讓

LNCO 從氧化物電解質中流失，熱處理溫度必須控制在 500°C 之下，並且沒有持溫的步驟。升溫至 500°C 後，直接關掉電源，在爐內緩慢冷卻。因為電解質厚度夠，因此熱處理之後的電池結構完整沒有觀察到裂痕的產生。不過電極與電解質的接合度，因為熱處理溫度僅 500°C，所以電極層容易剝落。利用浸泡過 LNCO 的複合電解質表面會附著一層 LNCO，進行研磨的過程中，刻意保留約 0.100 mm 的 LNCO 層作為電極與電解質的接著劑，確實可以在相對低溫度的 500°C 下，將電極與電解質成功接合。然而此方法無法確保電極與電解質完整接合的再現性。這是因為預留 LNCO 層不是以機器操作，無法掌握每一次的厚度。本案進一步從電極漿料的配方做改良，添加少量 LNCO 至電極漿料中，加上研磨的過程中刻意保留部分 LNCO 層作為電極與電解質的接著劑。熱處理後觀察到陰、陽極層與電解質緊密貼合，沒有發生剝離的現象，也沒有觀察到裂縫的產生。本案成功以此配方製作了 GDC-C、SDC-C 和 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-C}$ 作為電解質層的單電池，表示此電極漿料的製備方式應能適用於不同的碳酸鹽複合電解質材料。

取(LSM + SDC-C) | SDC-C | (NiO + SDC-C) 單電池送至貴所進行功率密度的量測，在複合材料可承受之最高溫度 490°C 下量測，得到最高 3.2 mW/cm^2 的功率密度，遠不及文獻上看到以 YSZ、GDC 或 SDC 作為電解質的單電池功率密度。主要的原因猜測與電解質厚度大約為一般單電池中電解質厚度的 100 倍有關。厚度愈厚，電阻愈大。未來如果能成功降低複合電解質材料的厚度，才有機會將碳酸鹽複合材料電解質優越的導電度在單電池的功率密度上發揮效果。

肆、參考文獻

1. BP statistical review of world energy 2008.
2. Global Oil Shale Market: by technology, geography, market potential, trends and forecasts 2030, Markets and Markets.
3. 徐恆文，能源資訊網/節能專家園地，煤炭氣化發電之能源優勢，工業技術研究院能源與資源研究所潔淨能源組燃料應用研究室。
4. A. E. Hughes, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, (1995) 369.
5. M. de Ridder, A. Vervoort, R. Welzenis, H. Brongersma, *Solid State Ionics* **156**, (2003) 255.
6. G. Ingo, G. Padeletti, *Surf. Interface Anal.* **21**, (1994) 450.
7. 呂錫民，科學發展，我國未來的能源結構，2011年8月464期。
8. 李堅雄，行政院原子能委員會委託研究計畫研究報告，SOFC 發電系統之發展，98年7月28號。
9. H. Gao, J. Liu, H. Chen, S. Li, T. He, Y. Ji, J. Zhang, *Solid State Ionics* **179**, (2008) 1620.
10. S. C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, West Sussex, 2003.
11. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, Wiley, N. Y. U.S.A. 1999.
12. Z. Tang, Q. Lin, B. E. Mellander, B. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, (2010) 2970.
13. B. Zhu, X. T. Yang, J. Xu, Z. G. Zhu, S. J. Ji, M. T. Sun, *J. Power Sources* **118**, (2003) 47.
14. M. D. Mat, X. R. Liu, Z. G. Zhu, B. Zhu, *Inter. J. Hydrog. Energy* **32**, (2007) 796.
15. B. Zhu, X. R. Liu, *Electrochem. Commun.* **6**, (2004) 378.
16. E. Y. Pikalova, V. I. Maragou, A. N. Demina, A. K. Demin, P. E. Tsiakaras, *J. Pow. Sour.* **181**, (2008) 199.
17. H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics* **36**, (1989) 71.
18. V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics* **174**, (2004) 135.
19. Z. Tang, Q. Lin, B. E. Mellander, B. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, (2010) 2970.
20. Z. G. Liu, J. H. Ouyang, K. N. Sun, X. L. Xia, *J. Power Sources* **195**, (2010) 7225.
21. W. Zhu, C. Xia, D. Ding, X. Shi, G. Meng, *Mater. Res. Bull.* **41**, (2006) 2057.
22. L. Zhang, R. Lan, C. T. G. Petit, S. Tao, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, (2010) 6934.
23. B. Zhu, R. Raza, H. Qin, L. Fan, *J. Power Sources* **196**, (2011) 6362.
24. Y. Xia, Y. Bai, X. Wu, D. Zhou, X. Liu, J. Meng, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, (2011) 6840.
25. Z. Gao, R. Raza, B. Zhu, Z. Mao, C. Wang, Z. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**,

- (2011) 3984.
26. R. Chockalingam, S. Basu, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, (2011) 14977.
 27. X. Sha, Z. Lu, X. Huang, J. Miao, L. Jia, X. Xin, W. Su, *J. Alloys Compd.* **424**, (2006) 315.
 28. B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T.W. Napporn, M. Meunier, *Appl. Catal. A: Gen.* **323** (2007) 181.
 29. Y. Zhang, C. Xia, M.Ni, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012)3392.
 30. J.R.S.Pereira, S.Rajesh, F.M.L.Figueiredo, F.M.B.Marques, *Electrochimica Acta* **90** (2013) 71.
 31. J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buerger, P. Núñez, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2143.
 32. N.Hildenbrand, B.A. Boukamp, P.Nammensma, Dave H.A. Blank, *Solid State Ionics* **192** (2011) 12.

伍、文獻發表

1. L.C. Wen, C. Y. Hsieh, Y.I. Tsai, H.K. Lin, S.C. Chang, H.-C.I. Kao*, H.S. Sheu, M.C. Lee, Y.S. Lee, 2013 “Electrical properties of Sm-doped ceria (SDC) and SDC carbonate composite,” *J. Chin. Chem. Soc.* 60 (11), 1359-1364 (November, 2013, SCI)
2. L.C. Wen, Y.I. Tsai, H.K. Lin, S.C. Chang, M.Y. Lin, H.S. Chang, H.-C.I. Kao*, L.Y. Jang, M.C. Lee, Y.S. Lee, “Electrical properties of the $(Y_{2-x}Li_x)Ti_2O_{7-x}$ samples with $LiO_{0.5}$ self-flux,” *Solid State Ionics*, in press (SCI)
3. L.C. Wen, H.Y. Hsieh, S.C. Chang, M.Y. Lin, Y.H. Lee, W.P. Su, H.-C.I. Kao*, H.S. Sheu, L.Y. Jang, M.C. Lee, Y.S. Lee, “Compact Li-doped $Gd_2Ti_2O_7$ prepared with $iO_{0.5}$ self-flux,” *Mater. Res. Bull.*, inpress (SCI).